

## Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Pseudojononen und Jononen

## Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Pseudojononen und deren gegebenenfalls anschließende Zyklisierung zu Jononen. Bevorzugt wird das Verfahren zur Herstellung von Verbindungen wie 6-Methylhepta-3,5-dien-2-on, Pseudojonon, Methylpseudojonon, Dimethylpseudojonon, Pseudoiron, Methylpseudoiron und Dimethylpseudoiron sowie deren Zyklisierungsprodukten  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Jonon,  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Methyljonon (N-Form, iso-Form bzw. Gemische) und Homologen. Diese Stoffe sind von großer wirtschaftlicher Bedeutung als Riechstoffe und Riechstoffzwischenprodukte. Pseudojonon selbst ist darüber hinaus bedeutendes Zwischenprodukt für die Herstellung der Vitamine E und A sowie von Carotinoiden.  $\beta$ -Jonon ist ein bedeutendes Zwischenprodukt für die Herstellung von Vitamin A und Carotinoiden.

15

Zur Herstellung von Pseudojononen aus Citral sind zahlreiche Methoden bekannt.

In PL 147748 wird ein Verfahren zur Herstellung von Jononen durch Kondensation von Citral und Aceton an basischen Ionentauschern bei 56 °C beschrieben. Hiernach werden Aceton und Citral für 5 Stunden diskontinuierlich in einem Kolben mit dem Katalysator gerührt. Nachteilig an diesem Verfahren sind die sehr geringen Raum-Zeit-Ausbeuten.

In DE-A 33 19430 wird die Herstellung von höheren Ketonen durch Kondensation von Methylketonen und ungesättigten Aldehyden an gemischten Metallkatalysatoren in Gegenwart von Wasserstoff bei 100 bis 280 °C und 10 bis 60 bar in einem Rohrreaktor gelehrt.

Ein Verfahren zur Herstellung von Pseudojononen durch Umsetzung von Citral mit Aceton unter Verwendung von LiOH als Katalysator wird in US 4,874,900 beschrieben. Hiernach wird die Reaktion batch-weise oder kontinuierlich bei Temperaturen von -20 bis 240°C durchgeführt. Der Druck wird so eingestellt, dass das Reaktionsgemisch bei der entsprechenden Temperatur in der flüssigen Phase bleibt. Beim diskontinuierlichen Betrieb werden die Reaktanten in einem Kessel verrührt und der Katalysator nach Beendigung der Reaktion abfiltriert, während bei der kontinuierlichen Fahrweise die vorgemischten Reaktanten durch eine mit Katalysator gefüllte Kolonne gepumpt werden. In beiden Fällen wird das Reaktionsgemisch nach Reaktionsende mit CO<sub>2</sub> neutralisiert und das überschüssige Keton abdestilliert. Bei diesem Verfahren werden bei einem Molverhältnis Aceton zu Citral von 20 Ausbeuten von 89,5% Citral erzielt. Diese geringen Ausbeuten sind für ein großtechnisches Verfahren unbefriedigend.

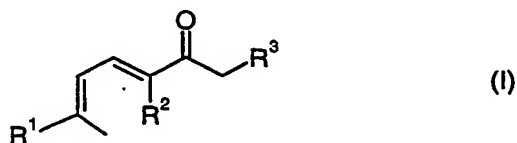
In DE-A 31 14071 wird ein Verfahren zur Herstellung von Pseudojononen durch Umsetzung eines Aldehyds mit einem Überschuss eines Ketons bei erhöhter Temperatur beschrieben.

Auch für die anschließende Zyklisierung von Pseudojononen zu Jononen sind im Stand der Technik zahlreiche Methoden bekannt. So ist bekannt, dass bei der Zyklisierung von Pseudojonon mit Säuren, wie konzentrierter Schwefelsäure oder Phosphorsäure Gemische von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Jononen erhalten werden. Das Verhältnis der Mengen, in welchen diese Verbindungen entstehen, ist stark von den Bedingungen, unter denen die Reaktion stattfindet abhängig.

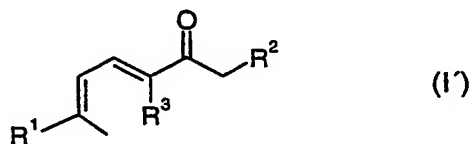
Bei Zyklisierungen mit konzentrierter Schwefelsäure, die stark exotherm verlaufen, ist es wichtig die entstehende Reaktionswärme möglichst schnell abzuführen, um örtliche Überhitzungen zu vermeiden. Zu diesem Zweck werden dem Reaktionsgemisch bei den bekannten Verfahren Verdünnungsmittel zugegeben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Pseudojononen und einer sich gegebenenfalls daran anschließenden Zyklisierung zu den entsprechenden Jononen, das im Vergleich zum Stand der Technik weniger Einsatzstoffe braucht und pro Einsatzstoff mehr Produkt erzeugt.

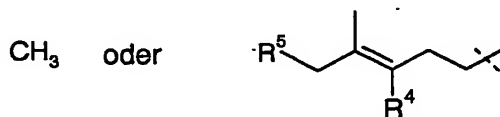
1. Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch die Bereitstellung eines kontinuierlichen Verfahrens zur Herstellung von Pseudojononen der allgemeinen Formeln I bzw. I' sowie ihrer Isomeren



bzw.



wobei R<sup>1</sup>



bedeutet,

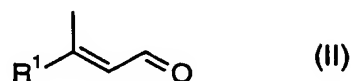
R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> Wasserstoff, CH<sub>3</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> bedeuten,

3

$R^4$ ,  $R^5$  Wasserstoff oder  $CH_3$  bedeuten,

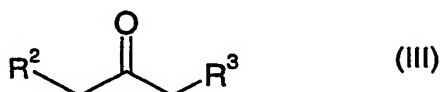
durch Umsetzen eines Aldehyds der Formel (II),

5



mit einem Überschuss eines Ketons der allgemeinen Formel (III)

10



wobei  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, in Gegenwart von Wasser und Alkalihydroxid bei erhöhter Temperatur in homogener Lösung, das dadurch gekennzeichnet ist, dass

- 15 a) die Durchmischung der homogenen Lösung von Aldehyd, Keton und wässriger Alkalilauge bei einer Temperatur von 10 bis 120 °C stattfindet, dann
- b) das nicht im Reaktionsgemisch gelöste Wasser und Alkalihydroxid abgetrennt werden,
- 20 c) anschließend das homogene Reaktionsgemisch unter Vermeidung von Rückvermischung bei einer Temperatur, die 10 bis 120°C oberhalb des Siedepunktes der am niedrigsten siedenden Komponente und einem Dampfdruck  $p$  von  $10^6$  bis  $10^7$  Pa durch einen Reaktor geleitet wird, der eine Verweilzeit von 2 bis 300 Minuten ermöglicht,
- 25 d) das Reaktionsgemisch unter Entspannung abgekühlt wird,
- e) das Keton mit Dampf im Gegenstrom aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird und
- f) das Rohprodukt getrocknet und über eine Rektifikationskolonne von überschüssigem
- 30 Aldehyd und Nebenkomponten befreit wird.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von 6-Methylhepta-3,5-dien-2-on, Pseudojonon, Methylpseudojonon, Dimethylpseudojonon, Pseudoiron, Methylpseudoiron und Dimethylpseudoiron und ihrer Isomeren eingesetzt.

35

Als erfindungsgemäß eingesetzte Aldehyde werden bevorzugt Citral, Citronellal und 2,6-Dimethyloctanal, aber auch jeder geradkettiger oder verzweigter gesättigter oder auch ungesättigter Aldehyd mit 1 bis 10 C-Atomen, und als Ketone bevorzugt Aceton, 2-Butanon, oder 2 bzw. 3-Pentanon eingesetzt.

5

Unter wässriger Alkalilauge versteht man eine wässrige Lösung von Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid oder Lithiumhydroxid, vorzugsweise jedoch Natriumhydroxidlösung. Die Konzentration des eingesetzten Alkalihydroxids liegt zwischen 0,005 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 15 Gew.-%.

10

Unter den Isomeren versteht man sämtliche möglichen Stellungsisomere oder Doppelbindungsisomere der Pseudojonone oder Jonone.

15

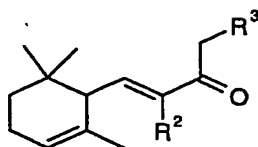
In dem erfindungsgemässen Verfahren wird dem homogenen Gemisch der Edukte Aldehyd, Keton und Wasser bei 10 bis 120 °C, bevorzugt bei Temperaturen kleiner als 50 °C nur soviel wässrige Alkalilauge zugegeben, wie sich nach inniger Durchmischung homogen löst. Eventuell sich abscheidendes Wasser und Alkalihydroxid wird abgetrennt, bevor das homogene Reaktionsgemisch unter Vermeidung von Rückvermischung bei einer Temperatur, die 10 bis 120°C oberhalb des Siedepunktes der am niedrigsten siedenden Komponente liegt und einem Druck  $p$  von  $10^6$  bis  $10^7$  Pa, wobei  $p$  der Dampfdruck des Reaktionsgemisches bei der Reaktionstemperatur ist, durch einen Reaktor geleitet wird, der eine Verweilzeit von 2 bis 300 Minuten, vorzugsweise 5 bis 30 Minuten ermöglicht. Das Reaktionsgemisch wird durch Entspannung abkühlt, wobei ein Teil des Ketonüberschusses verdampft und der Rückführung zugeführt werden kann, das Keton dann mit Dampf im Gegenstrom aus dem Reaktionsgemisch entfernt, wobei der Dampf soviel einer verdampfbaren Säure enthält, dass die Katalysatorbase neutralisiert wird und sich ein pH-Wert von 4 bis 9 einstellt. Anschließend wird das Rohprodukt getrocknet und über eine Rektifikationskolonne, vorzugsweise über eine Trennwandkolonne, wie sie z.B. in DE-A 3302525 oder in EP-A 804 951 offenbart ist, von überschüssigem Aldehyd und Nebenkomponenten befreit.

30

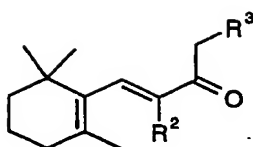
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Jononen der allgemeinen Formeln (IV), (V) und (VI) sowie ihrer Isomeren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhaltene Pseudojonone zu Jononen der allgemeinen

35

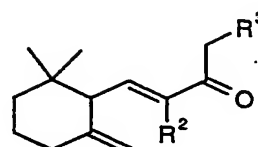
Formeln (IV)-(VI)



α-Isomer  
(IV)



β-Isomer  
(V)



γ-Isomer  
(VI)

umgesetzt werden.

Es war überraschend, dass die Bildung von Neben- und Zersetzungsprodukten, die als Nebenreaktion bei der heterogenen Katalyse durch Alkalihydroxid vor allem die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches auftritt, zurückgedrängt werden kann, wenn das Gemisch aus Keton und Aldehyd unterhalb der Prozeßtemperatur im Reaktor nur mit soviel Alkalilauge versetzt wird, wie homogen eingelöst werden kann, und das homogene, mit wässriger Alkalilauge gesättigte Gemisch in einem Rohrreaktor ohne weitere Durchmischung unter Eigendruck auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht wird.

Vorteilhaft ist es, eventuell auftretende, nicht ins Gemisch eingelöste und somit überschüssige Alkalilauge am Reaktoreingang abzutrennen. Dies kann an einem Abscheider erfolgen, der entweder dem Reaktor vorgeschaltet ist oder in den Sumpf des Reaktors integriert ist. Man kann auch vorteilhaft überschüssiges Wasser aus dem rückzuführenden Keton abtrennen, indem man dem Reaktionsgemisch hochkonzentrierte, d.h. etwa 10 bis 50, vorzugsweise 35 bis 45 %ige Alkalilauge zudosiert, welche dem Reaktionsgemisch Wasser entzieht und die erforderliche Menge an Alkalihydroxid in das Reaktionsgemisch einlöst.

Die Reaktion wird mit einem 5 bis 50-fachen, vorzugsweise mit einem 20 bis 25-fachen molaren Überschuss an Keton gefahren, um eine optimale Ausbeute bezüglich des eingesetzten Aldehyds zu erzielen. Der nicht umgesetzte Anteil Keton wird nach der Reaktionsstrecke bei einem Druck von  $10^7$  bis  $10^9$  mPa<sub>abs</sub> abgetrennt und dem Frischketon zur Synthese wieder zugeführt.

Überraschenderweise kommt auch dem Wassergehalt des Aldehyd-Keton-Gemisches eine besondere Bedeutung zu. Dieser bestimmt offensichtlich die Menge an Alkalihydroxyd, welches sich im Aldehyd-Keton-Gemisch homogen einlösen kann. Der Wassergehalt des Aldehyd-Keton-Gemisches sollte zwischen 1 und 15 Gew.-% liegen. Die eingelöste Menge an Alkalihydroxyd bestimmt wiederum die Umsetzungsgeschwindigkeit, beeinflusst allerdings auch die Rate an unerwünschten Nebenprodukten. Dies steht im Übereinstimmung mit der Tatsache,

dass die Abtrennung von überschüssiger Lauge vor dem Reaktor vorteilhaft ist. Im Gegensatz zum Stand der Technik wird dadurch erreicht, dass ins Reaktionsgemisch gegen Ende der Reaktion infolge der Zunahme des Wassergehaltes durch das Reaktionswasser kein weiteres Alkalihydroxyd eingelöst wird, welches in dieser Phase die Nebenproduktbildung begünstigt. Letztere spielt vor allem bei empfindlichen ungesättigten Aldehyden wie z.B. Citral eine bedeutende Rolle und senkt die Ausbeute.

Das Wasser wird vorteilhaft über den Anteil der Ketonkomponente in das Verfahren eingetragen, welcher durch die Wasserdampfstrippung des Reaktionsgemisches nach dem Reaktor generiert wird. Es ist von wirtschaftlicher Bedeutung, dass dadurch der Ketonüberschuss mit geringem technischen und energetischen Aufwand abgetrennt werden kann, da eine aufwändige Trocknung vor der Rückführung überflüssig wird. Alternativ kann auch mit einem wasserfreien Gemisch aus Aldehyd und Keton gefahren werden und das benötigte Wasser (etwa 1 bis 15 Gew.-%) eingemischt werden, in dem eine sehr verdünnte Alkalihydroxydlösung verwendet wird. Umgekehrt lässt sich ein Gemisch aus Aldehyd und Keton mit sehr hohem Gehalt an Wasser verwenden, wenn eine konzentrierte Alkalihydroxydlösung zugemischt wird. Dabei ist eine tiefere Mischtemperatur erforderlich, um den unkontrollierten Beginn der Reaktion zu vermeiden. Gleichzeitig steigt der Verbrauch an Alkalihydroxid, da dieses nur zum Teil in die organische Phase übertritt. Zum Teil entzieht es dem Aldehyd-Keton-Gemisch Wasser und muss abgetrennt und entsorgt werden.

Die homogene Reaktionslösung wird unter Eigendruck in einem Rohrreaktor erhitzt, wobei die Reaktionstemperatur bei gegebener Verweilzeit so eingestellt wird, dass der Umsatz der Aldehydkomponente 60 bis 98%, vorzugsweise 85 bis 95% beträgt, wobei der nicht umgesetzte Aldehyd abgetrennt und in die Umsetzung rückgeführt wird. Der Rohrreaktor ist dabei so dimensioniert, dass die mittlere Verweilzeit zwischen 2 und 300 Minuten, vorzugsweise zwischen 5 und 30 Minuten liegt, in der Art, dass es möglichst zu keiner Rückvermischung kommt. Höhere Umsätze erfordern ein überproportionales Anheben der Reaktionstemperatur, was die Nebenproduktbildung begünstigt. Geringere Umsätze ermöglichen eine niedrigere Reaktionstemperatur, welche die Nebenproduktrate zurückdrängt, erhöhen jedoch die Rückführströme Keton und Aldehyd und damit den Energiebedarf des Verfahrens.

Im Rohrreaktor muss die Rückvermischung minimiert werden. Dies kann erreicht werden durch einen ausreichend großen Reaktordurchmesser, um Turbulenzen zu vermeiden, oder aber auch durch Laminar-Flow-Einbauten jeglicher Art. Dies ist überraschend und steht im Widerspruch zum Stand der Technik, wo z.B. nach DE-A 31 14 071 Rohrreaktoren derart beschaffen sein müssen, dass unter den Reaktionsbedingungen eine ausreichend turbulente Strömung herrscht.

Das Reaktionsgemisch wird auf Normaldruck entspannt, wobei es sich über die Verdampfung eines Teils des überschüssigen Ketons abkühlt. Das restliche Keton wird in einer Gegenstromkolonne mit Wasserdampf, dem eine äquimolare Menge von einer flüchtigen Säure beigemischt ist, ausgetrieben, wobei die Katalysatorbase neutralisiert und durch das Kondensat verdünnt wird. Durch Verwendung von Kolonnenpackungen wird sicher gestellt, dass am Kolonnenkopf neben Keton und Wasser keine nennenswerten Mengen an weiteren Produkten anfallen, wobei der Rücklauf zur Kolonne vorteilhaft so eingestellt wird, dass das Keton mit der gewünschten Wassermenge abgezogen werden kann. Die Säuremenge wird vorteilhaft so bemessen, dass sich an dieser Stelle der für die weitere Aufarbeitung günstigste pH-Wert von 4 bis 9 einstellt.

10 Nach Abtrennung der wässrigen Phase wird das Rohprodukt getrocknet, in dem es aufgeheizt und in einen Flashbehälter gedüst wird, der unter vermindertem Druck gehalten wird. Von dort wird in eine Rektifikationskolonne überführt, in der das ungesättigte Keton unter vermindertem Druck von Verunreinigungen gereinigt sowie das nicht umgesetzte Aldehyd abgetrennt und von dort der Rückführung zugeführt wird. Die Rückführung geschieht vorteilhaft in einer Trennwandkolonne wie in EP-A 804 951 beschrieben, wobei hier vorzugsweise 2 Seitenabzüge vorliegen, um beide Hauptfraktionen (Produkt und Aldehyd) in einem Schritt in ausreichender Reinheit zu erhalten.

Ganz besondere Bedeutung hat das oben beschriebene Verfahren, wenn man Citral als Aldehydkomponente und 2-Butanon als Ketonkomponente einsetzt. Es bildet sich ein charakteristisches Gemisch aus 70 – 97 % n-Methylpseudojonon und 3 – 30% iso-Methylpseudojonon, welches sich zu einem charakteristischen Gemisch aus Methyljononen zyklisieren lässt. Methyljonone gibt es in den unterschiedlichsten Isomerenverhältnissen. Jedes von ihnen wird von der Riechstoffindustrie in großer Menge zur Herstellung von industriellen Parfums eingesetzt. Da jedes Isomerenverhältnis eine etwas andere Duftnote besitzt, ist die Reproduzierbarkeit eines einmal eingesetzten Isomerenverhältnisses von höchster Bedeutung.

Zur Herstellung der korrespondierenden Jonone wird das erhaltene Gemisch aus Pseudojononen mit hochprozentiger, d.h. etwa 50 bis etwa 98 %ige Schwefelsäure in Gegenwart eines unter den Reaktionsbedingungen inerten Verdünnungsmittels umgesetzt, und zwar vorteilhafterweise wie in DE 196 19 557 beschrieben. In Abweichung dazu sind Zyklisiertemperaturen von < 20°C und eine Schwefelsäurekonzentration von < 90% vorteilhaft, wenn zwischen Zyklisierung und Hydrolyse eine Verweilzeit von > 10 Sekunden eingehalten wird. Im Falle von Methyljononen ist eine Schwefelsäurekonzentration von etwa 89% bei einer Verweilzeit von etwa 2 min bei etwa 25°C vorteilhaft, wobei fast ausschließlich die  $\beta$ -Isomeren erhalten werden, während die Bildung von  $\alpha$ -n- und  $\gamma$ -n-Methyljononen auf etwa 1% zurückgedrängt wird. Im Falle von Pseudojonon wird mit 89%iger Schwefelsäure in hoher Ausbeute nahezu ausschließlich  $\beta$ -Jonon gebildet,

während  $\alpha$ -Jonon und  $\gamma$ -Jonon nur im 1%-Bereich liegen und problemlos bei der Reindestillation über Kopf abgetrennt werden können.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch darauf zu  
5 beschränken.

#### Beispiel 1

##### Herstellung von Pseudojonon

10

370 kg/h Citral (2,43 kmol/h), ca. 26 kg/h Rückcitral, 3.800 kg/h wässriges 95%iges Aceton und 30 kg/h 5%ige wässrige NaOH werden vermischt. Es entsteht eine homogene Lösung, die vorsorglich über einen Phasenabscheider geleitet wird. Ist der Wasseranteil oder auch der NaOH-Anteil höher als angegeben, kann sich nach dem Mischprozess eine wässrige Phase abtrennen,  
15 die abgeschieden werden muss. Das Gemisch wird auf 108°C geheizt und durch einen 160 l Rohrreaktor gepumpt. Die Reaktionstemperatur erwärmt das Gemisch weiter auf ca. 112°C. Bei einer Verweilzeit von ca. 2 min wird ein Umsatz von ca. 93% erzielt.

Die Reaktionsmischung aus dem Rohrreaktor wird auf Normaldruck entspannt. Hierbei destillie-  
20 ren ca. 2000 l/h Aceton ab, wobei sich die Produktlösung auf ca. 60°C abkühlt. Anschließend wird im Gegenstrom mit ca. 700 kg/h Dampf von restlichem Aceton befreit. Dem Dampf werden so viel Essigsäure zugesetzt, dass die Natronlauge im Gemisch neutralisiert wird und das ablaufende, wässrige Gemisch einen pH Wert von 4 – 5 aufweist.

Das Aceton wird wieder in den Prozess zurückgeführt.

25

Nach Abtrennen der wässrigen Phase wird bei ca. 100°C und ca. 50 mbar getrocknet und in einer Trennwandkolonne mit 2 Seitenabzügen destillativ gereinigt. Am unteren Seitenabzug werden ca. 400 kg/h Pseudojonon mit einer Reinheit von 98% erhalten (Flächen-% GLC, Summe aller Isomere!). Am oberen Seitenabzug fallen ca. 26 kg/h Citral an (Summe aller Isomere),  
30 die kontinuierlich in den Prozess zurückgeführt werden.

#### Beispiel 2:

##### Methylpseudojonone

35

110 kg/h Citral (0,72 kmol/h), ca. 20 kg/h Rückcitral (0,13 kmol/h), 1.800 kg/h wässriges 82%iges 2-Butanon und ca. 20 kg/h 5%ige wässrige NaOH werden vermischt. Es entsteht eine homogene Lösung, die vorsorglich über einen Phasenabscheider geleitet wird. Ist der Wasser-



anteil oder auch der NaOH-Anteil höher als angegeben, kann sich nach dem Mischprozess eine wässrige Phase abtrennen, die abgeschieden werden muss. Das Gemisch wird auf 136°C ge-  
heizt und durch einen 160 l Rohrreaktor gepumpt. Die Reaktionstemperatur erwärmt das Ge-  
misch weiter auf ca. 138°C. In 4 Minuten Verweilzeit wird bezogen auf Citral ein Umsatz von ca.  
5 82% erzielt.

Die Reaktionsmischung aus dem Rohrreaktor wird auf Normaldruck entspannt. Hierbei destillie-  
ren ca. 1000 l/h 2-Butanon ab; wobei sich die Produktlösung auf ca. 75°C abkühlt. Anschließend  
wird im Gegenstrom mit ca. 550 kg/h Dampf von restlichem 2-Butanon befreit. Dem Dampf wer-  
10 den so viel Essigsäure zugesetzt, dass die Natronlauge im Gemisch neutralisiert wird und das  
ablaufende, wässrige Gemisch einen pH Wert von 4 – 5 aufweist.  
Das 2-Butanon wird wieder in den Prozess zurückgeführt.

Nach Abtrennen der wässrigen Phase wird bei ca. 100°C und ca. 50 mbar getrocknet und in  
15 einer Trennwandkolonne mit 2 Seitenabzügen destillativ gereinigt. Am unteren Seitenabzug  
werden ca. 100 kg/h Methylpseudojonone mit einer Reinheit von 98% erhalten (Flächen-% GLC,  
Summe aller Isomere!). Am oberen Seitenabzug fallen ca. 20 kg/h Citral an (Summe aller Iso-  
mere), die kontinuierlich in den Prozess zurückgeführt werden.

20 Es wird ein Isomerenverhältnis von etwa  $n : \text{Iso} = 5 : 1$  erhalten.

### Beispiel 3

#### Methylpseudojonone

25 100 kg/h Citral (0,66 kmol/h), ca. 25 kg/h rückgeführtes Citral (0,16 kmol/h), 2200 l/h wässriges  
88%iges 2-Butanon und ca. 120 kg/h 40%ige wässrige NaOH werden vermischt. Es entsteht  
eine zweiphasige Lösung, die über einen Phasenabscheider geleitet wird. Ca. 120 kg/h wässrige  
NaOH werden abgetrennt und ca. 2100 kg/h organische Phase auf 120°C geheizt und durch  
30 einen 160 l Rohrreaktor gepumpt. Die Reaktionstemperatur erwärmt das Gemisch weiter auf ca.  
132°C. Bei einer Verweilzeit von 4 Minuten wird bezogen auf Citral ein Umsatz von ca. 75%  
erzielt.

Die Reaktionsmischung aus dem Rohrreaktor wird auf Normaldruck entspannt. Hierbei destillie-  
35 ren ca. 1000 l/h 2-Butanon ab, wobei sich die Produktlösung auf ca. 75°C abkühlt. Anschließend  
wird im Gegenstrom mit ca. 550 kg/h Dampf von restlichem 2-Butanon befreit. Dem Dampf wird  
so viel Essigsäure zugesetzt, dass die Natronlauge im Gemisch neutralisiert wird und das ablau-  
fende, wässrige Gemisch einen pH Wert von 4 – 5 aufweist.

Überschüssiges 2-Butanon wird wieder in den Prozess zurückgeführt.

Nach Abtrennen der wässrigen Phase wird bei ca. 100°C und ca. 50 mbar getrocknet und in einer Trennwandkolonne mit 2 Seitenabzügen destillativ gereinigt. Am unteren Seitenabzug werden ca. 100 kg/h Methylpseudojonone mit einer Reinheit von 98% erhalten (Flächen-% GLC, Summe aller Isomere). Am oberen Seitenabzug fallen ca. 25 kg/h Citral an (Summe aller Isomere), die kontinuierlich in den Prozess zurückgeführt werden.

Es wird ein Isomerenverhältnis von etwa  $n : iso = 8 : 1$  erhalten.

10

#### Beispiel 4

#### Methyljonone

Ca. 140 l/h Methylpseudojonone, 400 l/h Hexan (auf -8°C vorgekühlt!) und 200 l/h 89%ige Schwefelsäure werden hintereinander in einer Reaktionspumpe innig vermischt. Das Gemisch erwärmt sich spontan auf ca. 29°C, wird auf etwa 26°C gekühlt und bei dieser Temperatur ca. 2 min in einer Verweilzeitstrecke umgepumpt, bevor es in einer weiteren Reaktionspumpe mit ca. 600 l/h Wasser verdünnt wird. Das Gemisch erwärmt sich durch die Wasserzugabe auf ca. 47°C und wird über einen nachfolgenden Kühler auf < 45°C gehalten. Nach Abtrennen der stark schwefelsauren Wasserphase und einer weiteren Wasserwäsche wird im Gegenstrom mit Dampf das Hexan entfernt. Das Hexan wird wieder in die Reaktion zurückgeführt.

Nach Abtrennen der wässrigen Phase wird bei ca. 50 mbar und 100°C getrocknet und in einer Trennwandkolonne mit 2 Seitenabzügen gereinigt. Im Hauptlauf (Seitenabzug 1) werden ca. 120 l/h Methyljonone mit einem Gehalt an  $\beta$ -n-Methylpseudojonon zwischen 80 und 90% erhalten.

In nachfolgender Tabelle ist eine der typischen Zusammensetzungen aufgelistet<sup>1)</sup>:

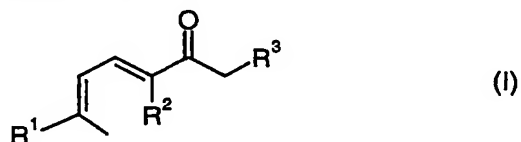
$\alpha$ -iso-Methyljonon	8,8 % $\pm$ 1	Summe Iso-Methyljonone	10,7 % $\pm$ 1,6
$\beta$ -iso-Methyljonon	0,8 % $\pm$ 0,1		
$\gamma$ -iso-Methyljonon	1,1 % $\pm$ 0,5		

$\alpha$ -n-Methyljonon	0,25 % $\pm$ 0,1	Summe n-Methyljonone	85,5 % $\pm$ 1,8
$\beta$ -n-Methyljonon	85,0 % $\pm$ 1,5		
$\gamma$ -n-Methyljonon	0,3 % $\pm$ 0,2		

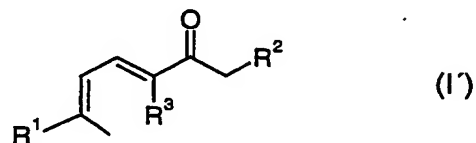
<sup>1)</sup> E- und Z-Isomere werden gemeinsam ausgewiesen, wobei die E-Isomeren dominieren.

## Patentansprüche

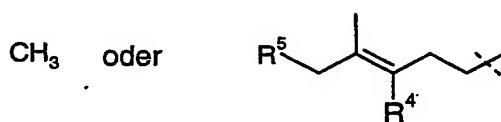
1. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Pseudojononen der allgemeinen Formeln I bzw. I' sowie ihrer Isomeren



bzw.



wobei R<sup>1</sup>

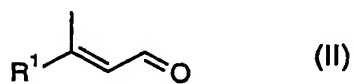


bedeutet,

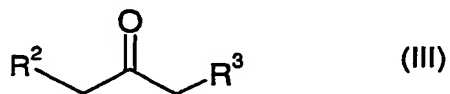
R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> Wasserstoff, CH<sub>3</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> bedeuten,

R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> Wasserstoff oder CH<sub>3</sub> bedeuten,

durch Umsetzen eines Aldehyds der Formel (II),



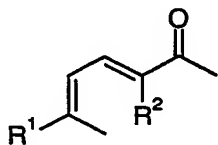
mit einem Überschuss eines Ketons der allgemeinen Formel (III)



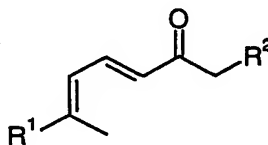
wobei  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, in Gegenwart von Wasser und Alkalihydroxid bei erhöhter Temperatur in homogener Lösung, dadurch gekennzeichnet, dass

- 5           a)     die Durchmischung der homogenen Lösung von Aldehyd, Keton und wässriger Alkalilauge bei einer Temperatur von 10 bis 120°C stattfindet, dann
- b)     das nicht im Reaktionsgemisch gelöste Wasser und Alkalihydroxid abgetrennt werden,
- 10           c)     anschließend das homogene Reaktionsgemisch unter Vermeidung von Rückvermischung bei einer Temperatur, die 10 bis 120°C oberhalb des Siedepunktes der am niedrigsten siedenden Komponente und einem Dampfdruck  $p$  von  $10^6$  bis  $10^7$  Pa durch einen Reaktor geleitet wird, der eine Verweilzeit von 2 bis 300
- 15           Minuten ermöglicht,
- d)     das Reaktionsgemisch unter Entspannung abgekühlt wird,
- e)     das Keton mit Dampf im Gegenstrom aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird und
- 20           f)     das Rohprodukt getrocknet und über eine Rektifikationskolonne von überschüssigem Aldehyd und Nebenkomponenten befreit wird.
- 25    2.     Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Ketonkomponente der allgemeinen Formel (II) im 5- bis 50-fachen molaren Überschuss zugegeben wird, wobei der nicht umgesetzte Anteil nach der Reaktionsstrecke bei einem Druck von  $10^7$  bis  $5 \cdot 10^8$  mPa<sub>abs.</sub> abgetrennt und dem Frischketon zur Synthese wieder zugeführt wird.
- 30    3.     Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur bei gegebener Verweilzeit so gewählt wird, dass der Umsatz der Aldehydkomponente 60 bis 98% beträgt, und der nicht umgesetzte Aldehyd abgetrennt und in die Umsetzung rückgeführt wird.
- 35    4.     Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Wassergehalt des zur Reaktion eingesetzten Ketons der Formel (III) zwischen 1 und 15 Gew.-% liegt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des zur Reaktion eingesetzten Alkalihydroxids zwischen 0,005 und 50 Gew.%, vorzugsweise 5 – 10 Gew.% liegt.
- 5 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5 zur Herstellung von Pseudoiononen der Formel I sowie ihrer Isomeren, wobei  $R^2$  oder  $R^3$  Methyl bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des zur Reaktion eingesetzten Alkalihydroxids 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 35 bis 45 Gew.-% beträgt.
- 10 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte Keton der Formel (III) im wesentlichen aus nach der Reaktion abgetrenntem, überschüssigem Keton der Formel (III) mit einem Wassergehalt von 1 – 15 Gew.-% besteht, dem sowohl wasserfreies als auch wasserhaltiges Keton der Formel (III) mit einem Wassergehalt von 1 – 15 Gew.-% ergänzt werden darf.
- 15 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass bei Umsatz mit Ketonen der allgemeinen Formel (III) mit  $R^2 \neq H$  und  $R^3 = H$  ein Produktgemisch erhalten wird, welches 70 bis 95% n-Alkylpseudojonone und 5 bis 30% iso-Alkylpseudojonone enthält

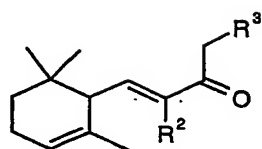


iso - Alkylpseudojonon

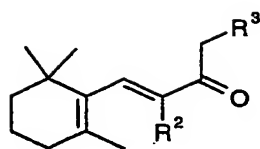


n - Alkylpseudojonon

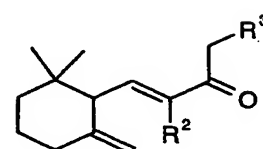
- 20 9. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Jononen der allgemeinen Formeln (IV), (V) und (VI) sowie ihrer Isomeren, dadurch gekennzeichnet, dass die nach Anspruch 1 bis 8 erhaltenen Pseudojonone zu Jononen der allgemeinen Formeln (IV) bis (VI)
- 25



$\alpha$ -Isomer  
(IV)



$\beta$ -Isomer  
(V)



$\gamma$ -Isomer  
(VI)

- 5 umgesetzt werden, in der Form, dass das Verhältnis der n-Form ( $R^2 = H$ ,  $R^3 = \text{Alkyl}$ ) zur iso-Form ( $R^2 = \text{Alkyl}$ ,  $R^3 = H$ ) gemäß Anspruch 8 erhalten bleibt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die nach Anspruch 1 bis 8 erhaltenen Pseudojonone mit hochprozentiger Schwefelsäure in Gegenwart eines unter den Reaktionsbedingungen inerten Verdünnungsmittels zu Jononen umgesetzt werden, wobei die Reaktionstemperatur 0-20°C und die Verweilzeit zwischen Zyklisierung und Hydrolyse 10 bis 300 Sekunden, vorzugsweise 120 Sekunden beträgt.
- 10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/11926

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C45/54 C07C49/203 C07C403/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 062 291 A (BASF AG) 13 October 1982 (1982-10-13) cited in the application the whole document	1,5,9
Y	EP 0 295 361 A (UNION CAMP CORP) 21 December 1988 (1988-12-21) cited in the application claims 1-4	1,5,9
Y	US 3 480 677 A (GRADEFF PETER S ET AL) 25 November 1969 (1969-11-25) column 6, line 36 - line 48	1,5,9
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the International filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

26 January 2004

Date of mailing of the International search report

09/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bonnevalle, E



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/11926

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 198032  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class B05, AN 1980-56547C  XP002267975  &amp; SU 704 938 A (KALUGA SYNTH PERFUME),  28 December 1979 (1979-12-28)  abstract</p>	1,5,9
Y	<p>WO 97 43254 A (BASF AG)  20 November 1997 (1997-11-20)  cited in the application  examples 1-9</p>	1,5,9

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP 03/11926

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0062291	A	13-10-1982	DE 3114071 A1 DE 3260082 D1 EP 0062291 A1 JP 1057102 B JP 1583268 C JP 57179132 A US 4431844 A	28-10-1982 03-05-1984 13-10-1982 04-12-1989 22-10-1990 04-11-1982 14-02-1984
EP 0295361	A	21-12-1988	US 4874900 A DE 3875281 D1 DE 3875281 T2 EP 0295361 A2 JP 1016739 A JP 1898131 C JP 6021096 B	17-10-1989 19-11-1992 25-02-1993 21-12-1988 20-01-1989 23-01-1995 23-03-1994
US 3480677	A	25-11-1969	US 3296080 A BE 651585 A BE 496558 A CH 432496 A CH 438255 A CH 443268 A CH 454838 A CH 285222 A DE 843751 C DE 1219018 B DE 1244148 B DE 1301979 B FR 1417159 A FR 995062 A GB 1077834 A GB 1077835 A GB 1077836 A GB 1077837 A NL 6409113 A ,B NL 7310464 A ,B NL 7310465 A	03-01-1967 08-02-1965  31-03-1967 30-06-1967 15-09-1967 30-04-1968 31-08-1952 14-07-1952 16-06-1966 13-07-1967 11-09-1969 12-11-1965 27-11-1951 02-08-1967 02-08-1967 02-08-1967 02-08-1967 09-02-1965 25-10-1973 25-10-1973
SU 704938	A	25-12-1979	SU 704938 A1	25-12-1979
WO 9743254	A	20-11-1997	DE 19619557 C1 CN 1218455 A DE 59704133 D1 WO 9743254 A1 EP 0901467 A1 ES 2160956 T3 JP 2000510130 T US 6140542 A US 6288282 B1	20-11-1997 02-06-1999 30-08-2001 20-11-1997 17-03-1999 16-11-2001 08-08-2000 31-10-2000 11-09-2001

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/11926

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07C45/54 C07C49/203 C07C403/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 062 291 A (BASF AG) 13. Oktober 1982 (1982-10-13) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1,5,9
Y	EP 0 295 361 A (UNION CAMP CORP) 21. Dezember 1988 (1988-12-21) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-4 ---	1,5,9
Y	US 3 480 677 A (GRADEFF PETER S ET AL) 25. November 1969 (1969-11-25) Spalte 6, Zeile 36 - Zeile 48 --- -/-	1,5,9

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Januar 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

09/02/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bonnevalle, E

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/11926

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 198032 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class B05, AN 1980-56547C XP002267975 & SU 704 938 A (KALUGA SYNTH PERFUME), 28. Dezember 1979 (1979-12-28) Zusammenfassung -----	1,5,9
Y	WO 97 43254 A (BASF AG) 20. November 1997 (1997-11-20) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1-9 -----	1,5,9

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 03/11926

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0062291 A	13-10-1982	DE 3114071 A1	28-10-1982
		DE 3260082 D1	03-05-1984
		EP 0062291 A1	13-10-1982
		JP 1057102 B	04-12-1989
		JP 1583268 C	22-10-1990
		JP 57179132 A	04-11-1982
		US 4431844 A	14-02-1984
EP 0295361 A	21-12-1988	US 4874900 A	17-10-1989
		DE 3875281 D1	19-11-1992
		DE 3875281 T2	25-02-1993
		EP 0295361 A2	21-12-1988
		JP 1016739 A	20-01-1989
		JP 1898131 C	23-01-1995
		JP 6021096 B	23-03-1994
US 3480677 A	25-11-1969	US 3296080 A	03-01-1967
		BE 651585 A	08-02-1965
		BE 496558 A	
		CH 432496 A	31-03-1967
		CH 438255 A	30-06-1967
		CH 443268 A	15-09-1967
		CH 454838 A	30-04-1968
		CH 285222 A	31-08-1952
		DE 843751 C	14-07-1952
		DE 1219018 B	16-06-1966
		DE 1244148 B	13-07-1967
		DE 1301979 B	11-09-1969
		FR 1417159 A	12-11-1965
		FR 995062 A	27-11-1951
		GB 1077834 A	02-08-1967
		GB 1077835 A	02-08-1967
		GB 1077836 A	02-08-1967
		GB 1077837 A	02-08-1967
		NL 6409113 A ,B	09-02-1965
		NL 7310464 A ,B	25-10-1973
		NL 7310465 A	25-10-1973
SU 704938 A	25-12-1979	SU 704938 A1	25-12-1979
WO 9743254 A	20-11-1997	DE 19619557 C1	20-11-1997
		CN 1218455 A	02-06-1999
		DE 59704133 D1	30-08-2001
		WO 9743254 A1	20-11-1997
		EP 0901467 A1	17-03-1999
		ES 2160956 T3	16-11-2001
		JP 2000510130 T	08-08-2000
		US 6140542 A	31-10-2000
		US 6288282 B1	11-09-2001